Ich kann diese Mittheilung nicht schliessen, ohne meinem Freunde und Collegen, Prof. Dr. v. Waltenhofen für seine Theilnahme, und den Herren v. Gilm und Bukeisen für ihre thätige Unterstützung bei diesen Versuchen meinen verbindlichsten Dank auszudrücken.

Über einige Salze des Harnstoffes mit organischen Säuren.

Von **Prof. Dr. H. Hlasiwetz** in Innsbruck.

Von den organischen Säuren sind bis jetzt nur die Oxalsäure, Cyanursäure, Lanthanursäure, Isocyanursäure, Harnsäure, Hippursäure und Milchsäure auf ihr Verbindungsvermögen mit dem Harnstoffe untersucht worden.

Von den letzten dreien hat sich die Angabe, dass sie Harnstoffsalze bilden, nicht bestätigt (Pelouze). Die erstgenannten aber stehen, wie man sich ausdrückt, noch so ziemlich auf der Grenzlinie zwischen organischen und unorganischen Verbindungen, und sind dem Harnstoffe als Cyanverbindungen selbst nahe verwandt, so dass man sich noch fragen konnte, ob er zu den übrigen organischen Säuren dasselbe Verbindungsbestreben zeigt, oder wie weit dieses überhaupt geht. In diesem Betracht habe ich einige Versuche angestellt, und als ich gefunden hatte, dass namentlich mit einer Anzahl krystallisirter Säuren sehr leicht eben solche Salze darstellbar sind, dachte ich dieses Verhalten benützen zu können, um das noch etwas zweifelhafte Äquivalent einiger Säuren, die sonst nur sehr schwierig Salze geben, feststellen zu können. Die Leichtigkeit, mit der er sich z. B. mit der Gallussäure zu einem sehr beständigen Salze verbindet, liess mich hoffen, solche auch mit der Catechusäure, Cetrarsäure u. a. zu erzielen, denn seine schwachbasische Natur schliesst die rasche Veränderlichkeit der Salze jener unorganischen Basen aus, denen er zunächst an die Seite gesetzt werden kann, und die die Gewinnung von Salzen so schwierig oder ganz unmöglich machen.

Allein diese letzteren Bemühungen blieben erfolglos, und es lässt sich schwer angeben, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, um mit dem Harnstoffe Salze zu erhalten.

Ich muss mich daher auf die einfache Beschreibung der dargestellten Verbindungen beschränken, zu denen wo möglich immer Repräsentanten ganzer Reihen organischer Säuren gewählt wurden. Ich habe Herrn Friedrich Bukeisen veranlasst, dieselben der Analyse zu unterwerfen.

a. Säuren von der Formel $(CnHn-2)O_8$.

Aus dieser Reihe ist bis jetzt nur der oxalsaure Harnstoff bekannt.

Mit derselben Leichtigkeit, wie dieser, kann ein

bernsteinsaurer Harnstoff

dargestellt werden. Eine Lösung von 2 Theilen Harnstoff und 1 Theil Bernsteinsäure liefert schöne prismatische Krystalle mit zugespitzten Endflächen.

Aus verdünnten Lösungen und beim langen Stehen werden sie oft sehr stark. Sie sind nicht ganz so schwer löslich in kaltem Wasser wie das oxalsaure Salz, reagiren sauer, verrathen im Geschmacke Bernsteinsäure, schmelzen beim Erhitzen (145° C.) und stossen erstickende Dämpfe und Stickstoffe aus.

Lässt man die Dämpfe in einen Kolben treten, so verdichten sie sich darin zu einer faserig krystallinischen Masse, welche die Eigenschaften des Succinimids besitzt. Eine Lösung des bernsteinsauren Harnstoffes nimmt in der Wärme noch grosse Mengen von Metalloxyden auf. So wird z. B. Magnesia, Zinkoxyd aufgelöst; man bemerkt dabei keine Ammoniak-Entwicklung.

Ist aber ein gewisser Grad der Sättigung mit dem Metalloxyd eingetreten, so fällt ein krystallinischer Niederschlag von basisch bernsteinsaurem Salz heraus. Die abfiltrirte Flüssigkeit gibt dann beim Verdampfen zweierlei Krystalle, davon die einen reiner Harnstoff, die andern das neutrale bernsteinsaure Salz des zugesetzten Metalloxyds sind. Diese Doppelverbindungen sind also, wenn es deren gibt, jedenfalls sehr leicht zersetzbar.

Der bernsteinsaure Harnstoff gehört zu den neutralen bernsteinsauren Salzen; seine Formel ist:

$$C_8H_4O_6 + 2(C_2H_4N_2O_2) + 2HO.$$

Bei 100° getrocknet verliert er nichts an Gewicht.

I. 0·4316 Gramm Substanz gaben 0·4835 Gramm Kohlensäure und 0·243 Gramm Wasser.

*II. 0·3903 Gramm Substanz verbrauchten 42·0 CC. Lauge auf 20 CC. Schwefelsäure [1]).

			berechnet		gefunden	
					I.	II.
C_{12}	—	72	— 30·25	—	30·55 —	—
H_{14}	—	14	— 5·88	—	6·26 —	—
N_4	—	56	— 23·52	—	— —	23·20
O_{12}	—	96	— 40·35	—	— —	—
		238	100·00			

Aus dieser Reihe wurde noch versucht, die Korksäure und die Pimelinsäure mit dem Harnstoff zu verbinden. Es gelang dies jedoch nicht; die beiden Substanzen krystallisirten getrennt.

b. Säuren von der Formel $CnHnO_4$.

Mit dieser zahlreichen Reihe von Säuren verbindet sich der Harnstoff nicht. Die flüchtigen Säuren dunsten von einer Harnstofflösung ab, man mag sie direct oder durch Zersetzen von Kalksalzen derselben und oxalsaurem Harnstoff dazu gebracht haben, und es hinterbleibt reiner Harnstoff.

Der Nachweis von Pelouze, dass es einer früheren Behauptung zuwider, auch keinen milchsauren Harnstoff gebe, stimmt damit auch überein, denn es ist wahrscheinlich, dass dieses Verhalten auch auf die Derivate dieser Reihe übergeht. Flüssigen oder flüchtigen organischen Säuren scheint überhaupt das Vermögen abzugehen, Harnstoffsalze zu geben. Die höheren Glieder dieser Reihe, die festen Fettsäuren verbinden sich ebenso wenig. Die Versuche wurden mit alkoholischen Lösungen beider Substanzen angestellt.

c. Säuren = $(Cn_2Hn_2—8)O_4$ und Verwandte.

Versuche, die Benzoësäure, Zimmtsäure, Hippursäure, Phenylsäure an Harnstoff zu binden, waren ohne Erfolg. Die Radicale derselben, und so auch die der Reihe $CnHnO_4$ aber können wie man weiss, den Wasserstoff im Harnstoff ersetzen; Verhältnisse, die sich vielleicht gegenseitig ausschliessen. Sonderbarer Weise gibt aber auch die Nitrophenissäure keine Harnstoffverbindung, während die der Oxypikrinsäure sehr leicht zu erhalten ist. Löst man Nitrophenissäure

---

[1]) Die mit * bezeichneten Stickstoffbestimmungen sind nach dem Verfahren von Peligot ausgeführt. 20 CC. der dazu dienenden Schwefelsäure enthielten 0·9788 Grm. SO_3 und sättigten 56·21 CC. verdünnter Natronlauge.

und Harnstoff zu äquivalenten Mengen, so krystallisirt aus der Lösung sehr schnell die Säure wieder heraus, die gelb gefärbte Mutterlauge liefert wieder Harnstoff.

Löst man die Substanzen so, dass der Harnstoff im Überschuss sich befindet, so krystallisirt die Lauge erst nach längerer Zeit, die Krystalle aber sind Harnstoff, die Mutterlauge enthält die Säure, die zuletzt mit Harnstoff durchwachsen, anschiesst.

Oxypikrinsaurer Harnstoff.

Eine heisse Lösung von 2 Theilen Harnstoff und 1 Theil Oxypikrinsäure liefert beim Erkalten sehr schöne gelbe, nadelförmige oder blättrige Krystalle dieses Salzes. Sie schmelzen leicht, verpuffen auch bei jäher Hitze nicht, geben in der Röhre einen weissen krystallinischen Anflug, und es entwickelt sich Ammoniak. Sie verlieren bei 100° nichts an Gewicht. Ihre Zusammensetzung entspricht dem zweibasischen Ammoniaksalz; sie ist

$$= C_{12}\left(\begin{matrix} H_2 \\ {}_3NO_4 \end{matrix}\right)O_3 + 2(C_2H_4N_2O_2).$$

0·452 Grm. Substanz gaben 112 CC. Stickstoff bei 706·07 Millim. Bar. und 13° C.

		berechnet				gefunden
C_{16}	—	96	—	—	—	—
H_{10}	—	10	—	—	—	—
N_7	—	98	—	27·52	—	27·07
O_{19}	—	152	—	—	—	—
		356				

d. Weinsäuregruppe.

Weinsaurer Harnstoff.

Eine Lösung, die etwas mehr Harnstoff enthält, als den äquivalenten Mengen entspricht, krystallisirt, wenn sie syrupsdick geworden ist, nach langem Stehen in prismatischen Krystallen, die meist sehr dicht gruppirt sind.

Sie wurden von der Lauge zwischen Papier trocken gepresst, dann schnell mit wenig eiskaltem Wasser abgespült, und wieder gepresst.

Sie schmecken und reagiren wie freie Weinsäure, sind in Wasser sehr löslich, schmelzen, blähen sich auf, riechen nach Ammoniak und verbranntem Zucker, und geben eine schwer verbrennliche Kohle.

Sie lösen Zinkoxyd, Magnesia, auch Quecksilberoxyd unter denselben Erscheinungen wie das bernsteinsaure Salz.

Ihre Formel ist

$$2(C_8H_4O_{10}) + C_2H_4N_2O_2 + H_0,$$

sie entsprechen also den sauren Salzen dieser Säure.

*I. 0·5008 Grm. Substanz verbrauchten 35·4 CC. Lauge auf 15 CC. Säure.

II. 0·5057 Grm. Substanz gaben 0·2966 Met. Platin.

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_{18}	108	32·43	—	—
H_{13}	13	3·94	—	—
N_2	28	8·40	8·21	8·19
O_{23}	184	55·27	—	—
	333	100·00		

Weinsaure Harnstoffmagnesia ist ein körniges Salz von bitterlichem Geschmack, ziemlich leicht löslich, schmilzt sehr leicht, entwickelt dann Ammoniak, und gibt eine überaus schwer veräschernde Kohle.

Die Formel:

$$2(C_8H_4O_{10}) + C_2H_4N_2O_2MgO$$

verlangt 6·08% MgO, gefunden wurde 5·83%.

Citronsaurer Harnstoff.

Er wurde wie der Vorige dargestellt. Krystallisirt leichter und in grossen Individuen von den Formen der Citronsäure. Geschmack, Reaction, Verhalten beim Erhitzen und gegen Metalloxyde wie beim weinsauren Salz. Die Zinkverbindung krystallisirt in kleinen Körnern, das Bittererdesalz nach langem Stehen in verwachsenen Prismen.

Er hat die Formel:

$$C_{12}H_5O_{11} + C_2H_4N_2O_2 + 2HO.$$

I. 0·3482 Grm. Substanz gaben: 0·4377 Grm. Kohlensäure und 0·1585 Grm. Wasser.

*II. 0·3032 Grm. Substanz verbrauchten 50·3 CC. Lauge auf 20 CC. Säure.

		berechnet				gefunden I.		gefunden II.
C_{14}	— 84	—	34·56	—	34·28	—	—	
H_{11}	— 11	—	4·52	—	5·05	—	—	
N_2	— 28	—	11·52	—	—	—	11·87	
O_{15}	— 120	—	49·40	—	—	—	—	
	243	—	100·00.					

Meconsaurer Harnstoff.

Aus 4 Theilen Harnstoff und 1 Theil Meconsäure. Er krystallisirt schnell aus der erkaltenden Lösung in prismatischen, schuppigen Krystallen. Er ist ein dreibasisches Salz dieser Säure, und hat die Formel:

$$C_{14}HO_{11} + 3(C_2H_4N_2O_2) + 3HO.$$

0·4193 Grm. Substanz gaben 0·4851 Grm. Kohlensäure und 0·175 Grm. Wasser.

		berechnet				gefunden
C_{20}	—	120	—	31·57	—	31·55
H_{16}	—	16	—	4·21	—	4·64
N_6	—	84	—	22·10	—	—
O_{20}	—	160	—	42·12	—	—
		380	—	100·00.		

Mit Chinasäure und Asparaginsäure wurden keine Salze erhalten.

e. Harnsäurereihe.

An die aus dieser Reihe schon bekannten Salze des Harnstoffes mit Cyanursäure, Isocyanursäure und Lanthanursäure schliesst sich der

Parabansaure Harnstoff.

1 Theil Parabansäure und 1½ Theil Harnstoff gaben siedend gelöst concentrisch gruppirte, flache Prismen. Sie sind in kaltem Wasser schwer löslich, lösen sich in siedendem Alkohol. In der Röhre erhitzt schmelzen sie, die Masse bräunt sich, und es entwickelt sich ein stechender bitterer Geruch unter Bildung eines krystallinischen Sublimats. Man bemerkt keine Ammoniakentwicklung.

Das Salz ist

$$= C_6H_2N_2O_6 + C_2H_4N_2O_2.$$

Es war bei 100° getrocknet; dabei wird es schwach rosenroth.

I. 0·4006 Grm. gaben 0·4061 Grm. Kohlensäure und 0·137 Grm. Wasser.

II. 0·507 Grm. gaben 144 CC. Stickstoff, bei 712·8 Millim. Baryt und 9° C.

III. 0·598 Grm. gaben 172 CC. Stickstoff, bei 712·8 Millim. Baryt und 13° C.

		berechnet			gefunden			
C_8	—	48	—	27·58	—	27·32	—	— — —
H_6	—	6	—	3·44	—	3·74	—	— — —
N_4	—	56	—	32·18	—	—	—	31·88 — 31·73
O_8	—	64	—	36·80	—	—	—	— — —
		174		100·00				

Alloxantin-Harnstoff.

1 Theil Alloxantin und 2 Theile Harnstoff wurden, jedes für sich, warm gelöst. Die gemischten Flüssigkeiten lieferten bald kleine, platte, drusige, glänzende Krystalle. Erhitzt man die Lauge, so wird sie rosenroth. Auch das lufttrockene Salz wird schon bei etwa 30° roth, und es wurde daher unter der Luftpumpe getrocknet.

In der Röhre erhitzt, verknistern die Krystalle, werden purpurroth, dann braun, und entwickeln Blausäure.

Mit Alkohol erhitzt werden sie matt, lösen sich aber nicht auf. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Gegen Barytwasser, Salmiak, salpetersaues Silberoxyd verhält sie sich wie reines Alloxantin.

Eine Bestimmung des Stickstoffes führte zur Formel:

$$C_8H_5N_2O_{10} + 2(C_2H_4N_2O_2) + HO.$$

0·498 Grm. Substanz gaben 130 CC. Stickstoff, bei 712·8 Millim. Baryt und 12° C.

		gefunden				berechnet
C_{12}	—	72	—	—	—	—
H_{14}	—	14	—	—	—	—
N_6	—	84	—	28·96	—	29·03
O_{15}	—	120	—	—	—	—
		290				

Das Alloxan gibt, so wie Alloxantin behandelt, keine Verbindung. (Wenn man den Dampf wasserfreier Cyanwasserstoffsäure über erwärmten Harnstoff leitet, so verbindet sich diese nicht mit demselben, wie es unter gleichen Umständen Chlorwasserstoffsäure thut.)

f. Sogenannte Flechtensäuren.

Es stand mir von diesen Säuren kein anderer Repräsentant zu Gebote, als die von mir kürzlich dargestellte und beschriebene Phloretinsäure, die wie ich zeigte, sich an die Betaorsellsäure, Evernsäure und Erythrinsäure anschliesst.

Phloretinsaurer Harnstoff.

ist ein, in breiten, glänzenden Blättern oder federförmig zerschlitzten Krystallen anschiessendes Salz, welches man aus einer Lösung von 3 Theilen Harnstoff und 1 Theil Phloretinsäure leicht erhalten kann.

Es entspricht der Formel:

$$2(C_{18}N_{10}O_5) + C_2H_4N_2O_2 + HO.$$

0·405 Grm. Substanz gaben 0·874 Grm. Kohlensäure und 0·234 Grm. Wasser.

		berechnet				gefunden
C_{38}	—	228	—	59·22	—	58·84
H_{25}	—	25	—	6·49	—	6·42
N_2	—	28	—	7·27	—	—
O_{13}	—	104	—	27·02	—	—
		385		100·00		

g. Gerbsäuren.

Eichengerbsäure, Chinovagerbsäure konnten nicht mit Harnstoff verbunden werden. Säuren, die nur amorphe Salze zu bilden im Stande sind, wie die genannten, mag wohl überhaupt das Vermögen abgehen, Harnstoffsalze zu bilden.

Gallussaurer Harnstoff.

Ist viel leichter und schöner darzustellen, als alle bisher beschriebenen gallussauren Salze. Er schiesst gleich nach dem Erkalten warmer Lösungen von 2½—3 Theilen Harnstoff auf 1 Theil Gallussäure, in grossen, fast zolllangen, oft sehr starken Prismen des klinorhombischen Systems an, und so vollständig, dass die Mutterlaugen nur noch eine Spur liefern.

Eine wesentliche Bedingung seiner Bildung ist nur, dass Harnstoff im Überschuss vorhanden sei.

2 Theile Harnstoff auf 1 Theil Säure lassen neben etwas Salz noch freie Gallussäure auskrystallisiren. Nimmt man noch weniger Harnstoff, so erhält man zunächst nur Gallussäure-Krystalle, obwohl das äquivalente Verhältniss der Formel nach durch 1 Theil Harnstoff: 2·2 Gallussäure ausgedrückt wird.

Es wurde aber auch bemerkt, dass, wenn die Harnstoffmenge nicht zureichte, so dass anfangs nur Gallussäure auskrystallisirt war, und diese in der Lauge mehrere Tage lang stehen gelassen wurde,

nach und nach die kugelförmigen Büschel der Gallussäure wieder verschwanden, und an ihre Stelle kleine, sehr wohl ausgebildete Krystalle von der Grundform des klinorhombischen Systems traten, die an Umfang zunahmen, und schliesslich fast erbsengross wurden.

Sie zeichnen sich aus durch ihre regelmässig entwickelte Form, und das starke Lichtbrechungsvermögen, was sie, namentlich so lange sie klein sind, haben. Ihrer Zusammensetzung nach sind sie identisch mit den vorigen.

Löst man den gallussauren Harnstoff auf, und versucht ihn umzukrystallisiren, so erstarrt bald die ganze Flüssigkeit zu den voluminösen feinen Krystallen der Gallussäure, und man erhält niemals sofort dasselbe Salz wieder. Es muss also auch beim blossen Umkrystallisiren noch etwas Harnstoff zugesetzt werden. Thut man das in der Kälte, so erscheinen wieder die zuletzt erwähnten glänzenden Krystalle des Salzes.

Der gallussaure Harnstoff ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; er schmilzt, entwickelt Ammoniak, brennt dann mit Flamme. Quecksilberchlorid bringt in seiner Lösung einen gelbrothen, flockigen Niederschlag hervor; sonst verhält er sich gegen die meisten Reagentien, wie reine Gallussäure. Die Analyse ergibt die Formel:

$$C_{14}H_6O_{10} + C_2H_4N_2O_2.$$

I. 0·331 Grm. Substanz gaben 0·4986 Grm. Kohlensäure und 0·1336 Grm. Wasser.

II. 0·3989 Grm. Substanz gaben 0·6156 Grm. Kohlensäure und 0·1735 Grm. Wasser.

III. 0·300 Grm. Subst. verbrauchten 52·2CC. Lauge auf 20 CC. Säure.

IV. 0·5068 Grm. Subst. verbrauchten 31·8CC. Lauge auf 15 CC. Säure.

	berechnet		gefunden I.	II.	III.	IV.
C_{16}	96	41·74	41·08	42·08	—	—
H_{10}	10	4·34	4·48	4·80	—	—
N_2	28	12·17	—	—	12·23	12·01
O_{12}	96	41·75	—	—	—	—
	230	100·00				

Wenn die Catechusäure, wie mehrfach ausgesprochen wurde, der Gallussäure analog wäre, so lag es nahe zu vermuthen, dieselbe werde eine ähnliche Verbindung liefern, und es würde daraus möglich gewesen sein ihr Äquivalent, welches noch sehr verschieden

angenommen wird, festzustellen. Allein Catechusäure, nach der letzthin von Neubauer beschriebenen Methode dargestellt[1]), lieferte weder in alkoholischer noch wässeriger Lösung ein solches Salz; die Säure krystallisirte zuerst, in der Mutterlauge blieb der Harnstoff. Mit denselben negativen Resultaten habe ich die Darstellung des pyrogallussauren und des cetrarsauren Harnstoffes versucht.

Alle diese, zur Sauerstoffaufnahme und einer Art Humificirung bei Gegenwart von Alkalien so geneigten Säuren halten sich in einer Harnstofflösung in lose bedeckten Gefässen lange Zeit unverändert, und werden erst nach langer Zeit etwas bräunlich.

Es lässt sich in Erwägung des so übereinstimmenden chemischen Verhaltens der Pyrogallussäure, Catechusäure, Cetrarsäure (und vielleicht des Chinons), vermuthen, diese vier Körper seien Glieder einer Reihe. Sie haben, so weit man sie bis jetzt kennt, gemein: die Unfähigkeit krystallisirte Salze zu bilden, die momentane Veränderung durch Ammoniak und Alkalien bei Zutritt der Luft, die Reductionsfähigkeit für Lösungen der leicht desoxydirbaren Metalloxyde.

Die Färbung der Lösungen von Eisensalzen, ihr Verhalten gegen Chlor, Vitriolöl, Lösungen der alkalischen Erden, Leimlösung etc. ist sehr ähnlich. Ihre Formeln weisen aus, dass sie wenigstens H und O zu gleichen Äquivalenten enthalten.

$C_{12}H_6O_6$ Pyrogallussäure,
$C_{18}H_{10}O_{10}$ Catechusäure (Laurent)[2]),
$C_{34}H_{15}O_{15}$ Cetrarsäure[3]),
$C_{12}H_4O_4$ Chinon.

---

[1]) Annalen d. Chemie. Bd. 96, S. 337.

[2]) Die letzten Analysen der Catechusäure führten Neubauer zu den Formeln $C_{17}H_9O_7$ für die getrocknete, und $C_{17}H_{12}O_{10}$ für die wasserhaltige Substanz. In allen aber ist der gefundene Wasserstoffgehalt kleiner als der berechnete, der Kohlenstoffgehalt meist grösser.

[3]) Knop und Schnedermann (Annalen der Chemie, Bd. 55, S. 157) gaben ihr die Formel $C_{34}H_{16}O_{15}$; die obige stimmt aber mit den gefundenen Resultaten eben so gut:

berechnet					gefunden		
C_{34}	60·05	C_{34}	60·17	—	60·25	60·06	60·05
H_{16}	4·69	H_{15}	4·42	—	4·63	4·64	4·71
O_{15}	35·26	O_{15}	36·41	—	—	—	—
	100·00		100·00				